

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : 2001-303015****(43)Date of publication of application : 31.10.2001****(51)Int.Cl.****C09J171/02****C09J 7/00****C09J179/08****H01B 1/22****H01B 1/24****(21)Application number : 2000-128934****(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD****(22)Date of filing : 25.04.2000****(72)Inventor : SATO KAZUYA
TAKEDA SHINJI****(54) ADHESIVE FILM, METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND METHOD FOR BONDING****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an adhesive film capable of carrying out bonding at a lower temperature than that of a conventional adhesive film for die bonding and to provide a method for producing the adhesive film and a method for bonding.

SOLUTION: This adhesive film comprises (A) an oxetane compound and (B) a curing agent. The method for producing the adhesive film comprises mixing respective components containing one or more selected from (C) a polyimide resin, (D) an electroconductive filler and/or (E) an insulating filler and (F) a solvent and the oxetane compound (A) and the curing agent (B), preparing a pasty or a varnishlike mixture, applying the resultant mixture onto a base film, heating and drying the applied mixture and forming the adhesive film. The method for bonding comprises sandwiching the adhesive film between a semiconductor element and a supporting member, carrying out the thermocompression bonding and bonding the semiconductor element to the supporting member.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-303015
(P2001-303015A)

(43) 公開日 平成13年10月31日 (2001. 10. 31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード* (参考)
C 0 9 J 171/02		C 0 9 J 171/02	4 J 0 0 4
7/00		7/00	4 J 0 4 0
179/08		179/08	Z 5 G 3 0 1
H 0 1 B 1/22		H 0 1 B 1/22	D
1/24		1/24	D
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 17 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-128934(P2000-128934)

(22) 出願日 平成12年4月25日 (2000. 4. 25)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 佐藤 和也

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社総合研究所内

(72) 発明者 武田 信司

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着フィルム、その製造方法及び接着方法

(57) 【要約】

【課題】 接着時の接着温度を従来のダイボンド用接着フィルムよりもさらに低温で行うことのできる、接着フィルム、その製造方法及び接着方法を提供する。

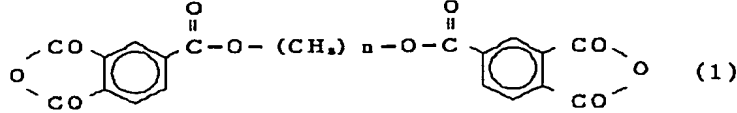
【解決手段】 オキセタン化合物 (A)、硬化剤 (B) を含む接着フィルム。ポリイミド樹脂 (C)、導電性フィラー (D) 及び/または絶縁性フィラー (E)、溶媒 (F) から選ばれる1以上とオキセタン化合物 (A) 及び硬化剤 (B) を含む各成分を混合しペースト状またはワニス状の混合物を作製し、これをベースフィルム上に塗布し、加熱・乾燥して接着フィルムを形成する接着フィルムの製造方法。半導体素子と支持部材の間に上記接着フィルムを挟み、加熱圧着して半導体素子と支持部材とを接着する接着方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 オキセタン化合物（A）、硬化剤（B）を含む接着フィルム。

【請求項2】 さらにポリイミド樹脂（C）を含む請求項1に記載の接着フィルム。

【請求項3】 ポリイミド樹脂（C）が一般式（1）で*



（ただし、 $n=2\sim 20$ の整数を示す。）

【請求項4】 さらに導電性フィラー（D）及び／または絶縁性フィラー（E）を含む請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の接着フィルム。

【請求項5】 オキセタン化合物（A）100重量部に対し、導電性フィラー（D）0～8000重量部及び／または絶縁性フィラー（E）0～8000重量部の割合で含む請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の接着フィルム。

【請求項6】 硬化剤（B）が、オキセタン化合物（A）を開環重合させる硬化剤（B'）であり、カチオン重合性触媒、アニオン重合性触媒、潜在性カチオン重合開始剤、潜在性アニオン重合性触媒から選ばれる1以上である請求項1ないし請求項5のいずれかに記載の接着フィルム。

【請求項7】 硬化剤（B'）が潜在性カチオン重合開始剤（B1）である請求項6に記載の接着フィルム。

【請求項8】 硬化剤（B）が、オキセタン化合物（A）と付加反応する硬化剤（B''）であり、2官能以上のカルボン酸、2官能以上のポリチオール、2官能以上のカルボン酸無水物、2官能以上のフェノール化合物から選ばれる1つ以上である請求項1ないし請求項5のいずれかに記載の接着フィルム。

【請求項9】 硬化剤（B''）が、フェノール化合物（B2）である請求項8に記載の接着フィルム。

【請求項10】 請求項1ないし請求項9のいずれかに記載のポリイミド樹脂（C）、導電性フィラー（D）及び／または絶縁性フィラー（E）、溶媒（F）から選ばれる1以上とオキセタン化合物（A）及び硬化剤（B）を含む各成分を混合しペースト状またはワニス状の混合物を作製し、これをベースフィルム上に塗布し、加熱・乾燥して接着フィルムを形成する接着フィルムの製造方法。

【請求項11】 半導体素子と支持部材の間に請求項1ないし請求項9のいずれかに記載の接着フィルムを挟み、加熱圧着することを特徴とする半導体素子と支持部材との接着方法。

【請求項12】 活性光線を接着フィルムに照射することを特徴とする請求項11に記載の半導体素子と支持部材との接着方法。

* 表されるテトラカルボン酸二無水物の含量が全テトラカルボン酸二無水物（C'）の70モル%以上であるテトラカルボン酸二無水物と、ジアミン（C''）を反応させて得られるポリイミド樹脂（C）である請求項2に記載の接着フィルム。

【化1】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ICやLSI等の半導体素子とリードフレームや絶縁性支持基板等支持部材との接合材料、すなわちダイボンディング用材料として用いられる接着フィルム、その製造方法及び接着方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ICやLSIとリードフレームの接合にはAu-Si共晶合金、半田あるいは銀ペースト等が用いられている。Au-Si共晶合金は、耐熱性及び耐湿性は高いが、弾性率が大きい大型チップへ適用した場合に割れやすいほか、高価である難点がある。半田は安価であるものの、耐熱性が劣り、更に弾性率はAu-Si共晶合金と同様に高く、大型チップへ適用が困難である。一方、銀ペーストは安価で、耐湿性が高く、弾性率も上記3者の中では最も低く、350℃の熱圧着型ワイヤボンダーに適用できる耐熱性も有するので、現在は、ICやLSIとリードフレームの接着用材料の主流である。しかし、近年ICやLSIの高集積化が進み、それに伴ってチップが大型化している中で、ICやLSIとリードフレームを銀ペーストで接合しようとする場合、銀ペーストをチップ全面に広げ塗布するには困難を伴う。

【0003】マイクロエレクトロニック マニファクチャリング アンド テスティング(MICROELECTRONIC MANUFACTURING AND TESTING 1985年10月)に、導電性フィラーを熱可塑性樹脂に充填したダイボンド用の接着フィルムが報告された。これは熱可塑性樹脂の融点付近まで温度を上げ、加圧接着するものである。

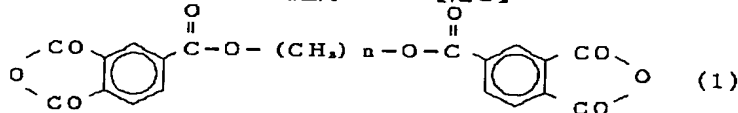
【0004】また、本発明者らは、先に、特定のポリイミド樹脂を用いた接着フィルム及びこれに導電性フィラーもしくは無機フィラーを含有するダイボンド用接着フィルムを提案した（特開平6-145639号、特開平7-228697号、特開平10-330723号公報他）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】前記マイクロエレクトロニック マニファクチャリング アンド テスティングで報告された接着フィルムは、融点の低い熱可塑性

樹脂を選んで用いると接着温度を低くすることができ、リードフレームの酸化等、チップに与えるダメージは少なくすむが、熱時接着力が低いのでダイボンド後の熱処理（例えばワイヤボンド、封止工程等）に耐えられない。熱処理に耐えられる融点の高い熱可塑性樹脂を用いると、接着温度が高くなり、リードフレームが酸化等のダメージを受けやすい。

【0006】本発明者らが先に提案した接着フィルムは、比較的低温で接着でき、かつ良好な熱時接着力をもっている。しかし、近年使われ始めている銅リードフレーム（酸化を受けやすい）や熱伝導性の低い絶縁性支持基板（熱膨張が大きい、加熱接合時に反りやすい）への接合には、更に低い温度で接着できる接着フィルムが強く望まれている。本発明は、接着時の接着温度を従来のダイボンド用接着フィルムよりもさらに低温で行うことのできる、ダイボンド用接着フィルム、その製造方*



（ただし、 $n = 2 \sim 20$ の整数を示す。）

請求項2、3の発明は、請求項1記載の発明の効果に加えてせん断接着性に優れる接着フィルムを提供するものである。

【0008】請求項4に記載の発明は、さらに導電性フィラー（D）及び／または絶縁性フィラー（E）を含む請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の接着フィルムである。請求項5に記載の発明は、オキセタン化合物（A）100重量部に対し、導電性フィラー（D）0～8000重量部及び／または絶縁性フィラー（E）0～8000重量部の割合で含む請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の接着フィルムである。請求項4、5記載の発明は、請求項1～3記載の発明の効果に加えて熱膨張係数の異なる基材同士の接着に優れる接着フィルムを提供するものである。請求項6に記載の発明は、硬化剤（B）が、オキセタン化合物（A）を開環重合させる硬化剤（B'）であり、カチオン重合性触媒、アニオン重合性触媒、潜在性カチオン重合開始剤、潜在性アニオン重合性触媒から選ばれる1以上である請求項1ないし請求項5のいずれかに記載の接着フィルムである。請求項7に記載の発明は、硬化剤（B'）が潜在性カチオン重合開始剤（B1）である請求項6に記載の接着フィルムである。請求項6、7記載の発明は、請求項1～5記載の発明の効果に加えて保存安定性に優れる接着フィルムを提供するものである。請求項8に記載の発明は、硬化剤（B）が、オキセタン化合物（A）と付加反応する硬化剤（B''）であり、2官能以上のカルボン酸、2官能以上のポリチオール、2官能以上のカルボン酸無水物、2官能以上のフェノールから選ばれる1つ以上である請求項1ないし請求項5のいずれかに記載の接着フィ

* 法及び接着方法を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明は、オキセタン化合物（A）、硬化剤（B）を含む接着フィルムであり、低温接着性に優れ、42アロイリードフレームや銅リードフレームにも好適に使用でき、更に絶縁性支持基板にも好適に使用できる接着フィルムを提供するものである。請求項2記載の発明は、さらにポリイミド樹脂（C）を含む請求項1に記載の接着フィルムであり、請求項3に記載の発明は、ポリイミド樹脂（C）が一般式（1）で表されるテトラカルボン酸二無水物の含量が全テトラカルボン酸二無水物（C'）の70モル%以上であるテトラカルボン酸二無水物と、ジアミン（C''）を反応させて得られるポリイミド樹脂（C）である請求項2に記載の接着フィルムである。

【化2】

ルムである。請求項9に記載の発明は、硬化剤（B''）がフェノール化合物（B2）である請求項8に記載の接着フィルムである。

【0009】請求項8、9記載の発明は、請求項1～5記載の発明の効果に加えて高い接着信頼性を付与できる接着フィルムを提供するものである。請求項10に記載の発明は、請求項1ないし請求項9のいずれかに記載のポリイミド樹脂（C）、導電性フィラー（D）及び／または絶縁性フィラー（E）、溶媒（F）から選ばれる1以上とオキセタン化合物（A）及び硬化剤（B）を含む各成分を混合しペースト状またはワニス状の混合物を作製し、これをベースフィルム上に塗布し、加熱・乾燥して接着フィルムを形成する接着フィルムの製造方法であり、接着フィルムの製造方法を提供するものである。請求項11に記載の発明は、半導体素子と支持部材の間に請求項1ないし請求項9のいずれかに記載の接着フィルムを挟み、加熱圧着することを特徴とする半導体素子と支持部材との接着方法である。請求項12に記載の発明は、活性光線を接着フィルムに照射することを特徴とする請求項11に記載の半導体素子と支持部材との接着方法である。請求項11、12記載の発明は、請求項1～9記載の接着フィルムを用いた、半導体素子と支持部材の接着方法を提供するものである。

【0010】

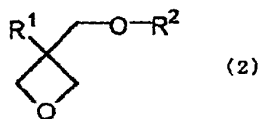
【発明の実施の形態】以下、本発明における接着フィルム、その製造方法及び接着方法について説明する。本発明におけるオキセタン化合物（A）は、その分子中にオキセタン環を有していれば特に制限はなく、いかなる化合物も用いることができる。これらの内、その分子中に1～4個のオキセタン環を有しているオキセタン化合物

5

は、接着後にひび割れが起こりにくい点から好ましい。
【0011】1個のオキセタン環を有する化合物として
は、下記一般式(2)で示される化合物等が挙げられ
る。

【0012】

【化3】

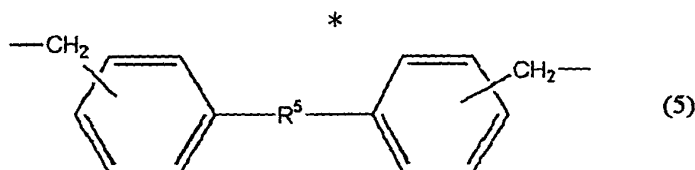


【0013】一般式(2)において、 R^1 は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基或いはブチル基等の炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基又はチエニル基である。 R^2 は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基或いはブチル基等の炭素数1~6のアルキル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基或いは3-ブテニル基等の炭素数2~6のアルケニル基、フェニル基、ベンジル基、フルオロベンジル基、メトキシベンジル基或いはフェノキシエチル基等の芳香環を有する基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基或いはブチルカルボニル基等の炭素数2~6のアルキルカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基或いはブトキシカルボニル基等の炭素数2~6のアルコキシカルボニル基、又はエチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基或いはペンチルカルバモイル基等の炭素数2~6のN-アルキルカルバモイル基等である。

【0014】つぎに、2個のオキセタン環を有する化合物としては、下記一般式(3)で示される化合物等が挙げられる。

【0015】

【化4】



【0021】一般式(5)において、 R^5 は、酸素原子、硫黄原子、メチレン基、

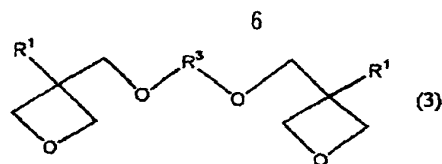
【化7】

NH 、 SO 、 SO_2 、 $C(CF_3)_2$ 又は $C(CH_3)_2$ である。

【0022】

【化8】

*



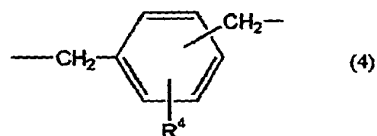
10

【0016】一般式(3)において、 R^1 は、前記一般式(2)におけるものと同様の基である。 R^3 は、例えば、エチレン基、プロピレン基或いはブチレン基等の線状或いは分枝状アルキレン基、ポリ(エチレンオキシ)基或いはポリ(プロピレンオキシ)基等の線状或いは分枝状ポリ(アルキレンオキシ)基、プロペニレン基、メチルプロペニレン基或いはブテニレン基等の線状或いは分枝状不飽和炭化水素基、カルボニル基、カルボニル基を含むアルキレン基、カルボキシ基を含むアルキレン基又はカルバモイル基を含むアルキレン基等である。

【0017】また、 R^3 は、下記一般式(4)~(5)で示される基から選択される多価基でもある。

【0018】

【化5】



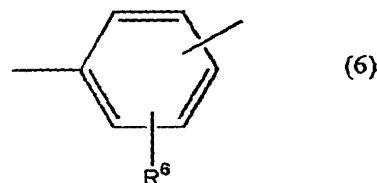
20

【0019】一般式(4)において、 R^4 は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基或いはブチル基等の炭素数1~4のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基或いはブトキシ基等の炭素数1~4のアルコキシ基、塩素原子或いは臭素原子等のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、低級アルキルカルボキシ基、カルボキシ基、又はカルバモイル基である。

30

【0020】

【化6】



50

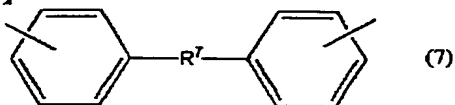
【0023】一般式(6)において、 R^6 は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基或いはブチル基等の炭素数1~4個のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基或いはブトキシ基等の炭素数1~4個

7

のアルコキシ基、塩素原子或いは臭素原子等のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、低級アルキルカルボキシル基、カルボキシル基、又はカルバモイル基である。

【0024】

【化9】

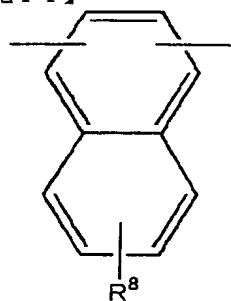


【0025】一般式(7)において、 R^7 は、酸素原子、硫黄原子、メチレン基、

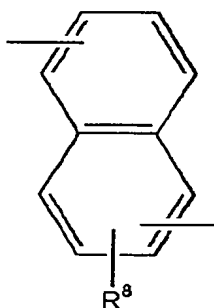
【化10】 NH 、 SO 、 SO_2 、 $C(CF_3)_2$ 又は $C(CH_3)_2$ 、 $C(C_6H_5)(CH_3)$ 、 $C(C_6H_5)_2$ である。

【0026】

【化11】



(8)



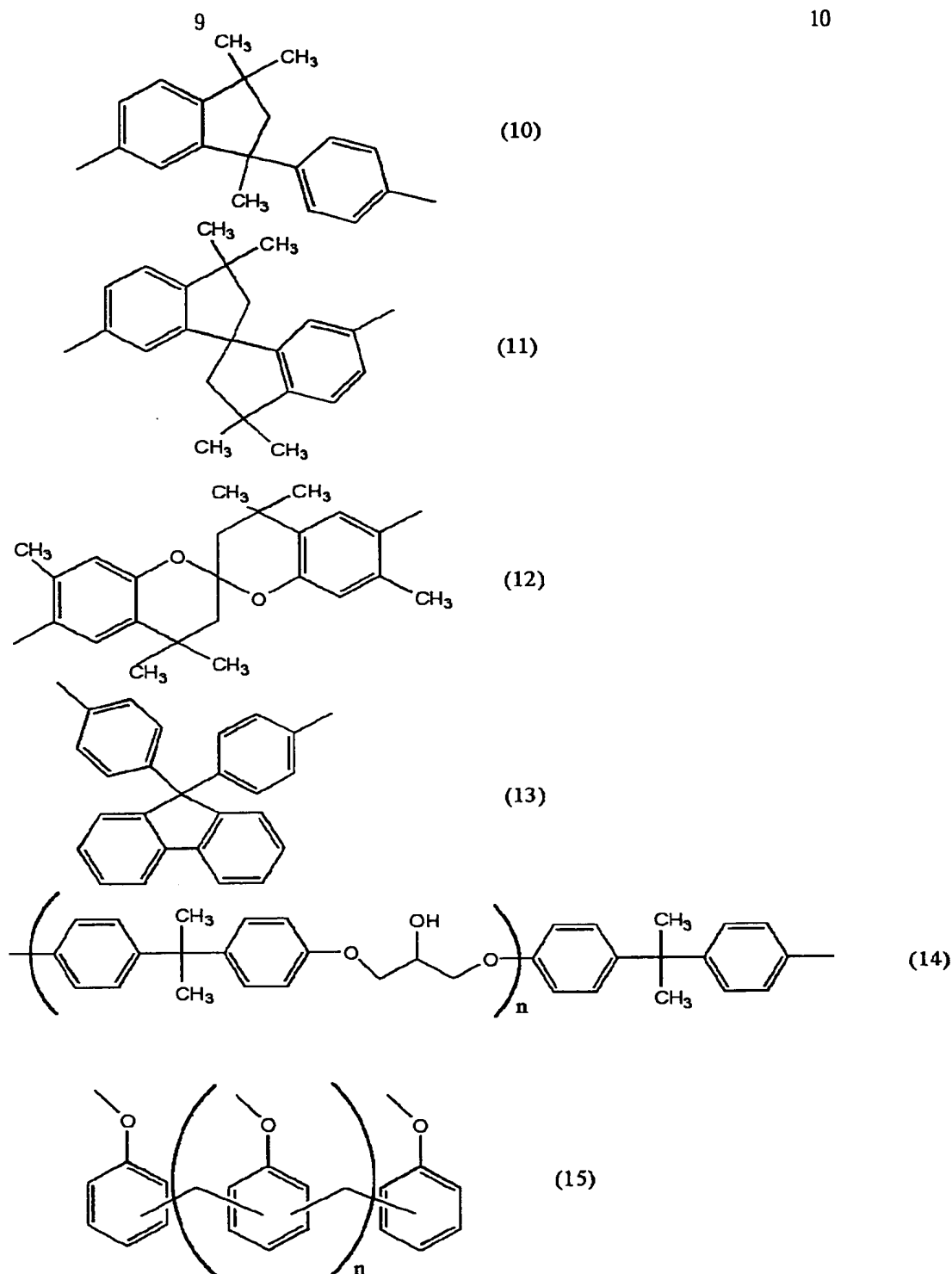
(9)

10

【0027】一般式(8)及び一般式(9)において、 R^8 は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基或いはブチル基等の炭素数1~4のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基或いはブトキシ基等の炭素数1~4のアルコキシ基、塩素原子或いは臭素原子等のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、低級アルキルカルボキシル基、カルボキシル基又はカルバモイル基である。さらに R^8 は、ナフタレン環に2~4ヶ置換していてもよい。

【0028】

【化12】

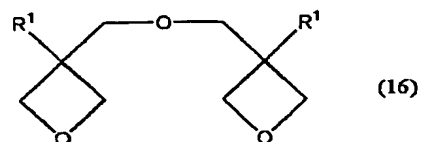


ただし一般式(14)、(15)で、 n は0~10であり、異なる数値の化合物の混合物でも良い。

【0029】2個のオキセタン環を有する化合物において、上記した化合物以外の好ましい例としては、下記一般式(16)で示される化合物がある。なお、一般式(16)において、 R^1 は、前記一般式(2)におけるものと同様の基である。

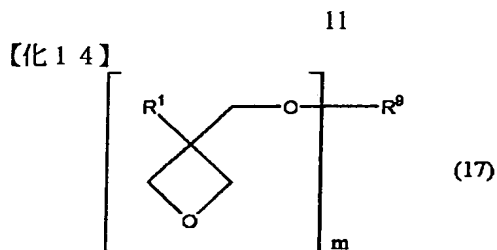
【0030】

【化13】



【0031】3~4個のオキセタン環を有する化合物としては、下記一般式(17)で示される化合物等が挙げられる。

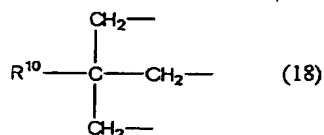
50 【0032】



【0033】一般式(17)において、 R^1 は、前記一般式(2)におけるものと同様の基であり、 m は3又は4である。 R^9 は、例えば、下記一般式(18)、式(19)及び式(20)で示される基等の炭素数1~12の分枝状アルキレン基、下記一般式(21)で示される基等の分枝状ポリ(アルキレンオキシ)基が挙げられる。

【0034】

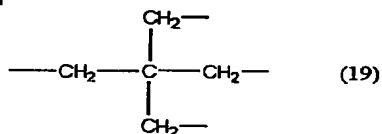
【化15】



(一般式(18)において、 R^{10} はメチル基、エチル基又はプロピル基等の低級アルキル基である)

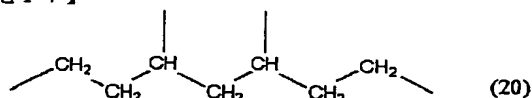
【0035】

【化16】



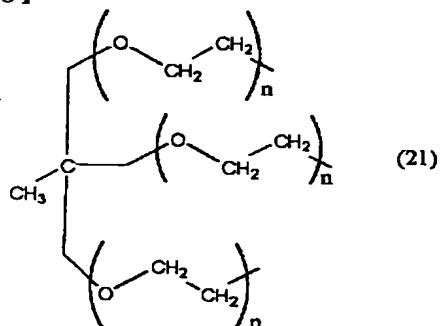
【0036】

【化17】



【0037】

【化18】



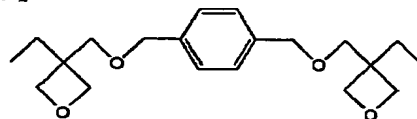
(一般式(21)において、 n は1~10の整数である)

12

【0038】本発明で使用するオキセタン化合物の好ましい具体例としては、以下に示す化合物がある。

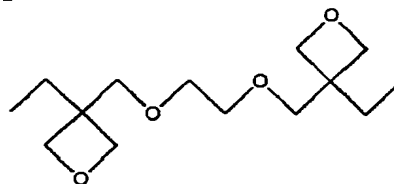
【0039】

【化19】



【0040】

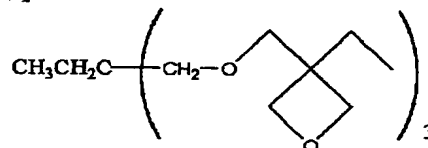
【化20】



【0041】

【化21】

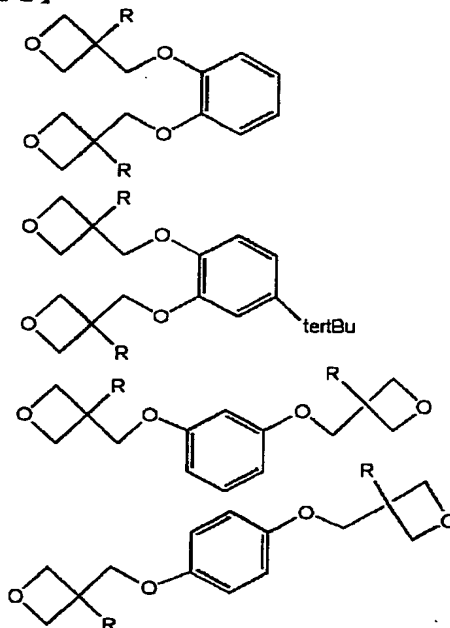
20



【0042】

【化22】

30



40

ただし、 R はメチル基又はエチル基である

【0043】また、これら以外にも、分子量1,000~5,000程度の比較的高分子量の1~4個のオキセタン環を有する化合物も挙げられる。さらにオキセタンを含むポリマーとして、側鎖にオキセタン環を有するポリマー(例えば、K.Sato, A.Kameyama and T.Nishikubo, Macromolecules, 25, 1198(1992)を参照)等も同様に用い

ることが出来る。なお、本発明では2種類以上のオキセタン化合物を組み合わせて使用することができる。

【0044】さらに本発明の接着フィルムには、オキセタン化合物(A)に、エポキシ化合物を併用してもよい。エポキシ化合物としてはその分子中にエポキシ基を有していれば特に制限はない。エポキシ化合物の具体例としてはビスフェノールA、ビスフェノールAD、ビスフェノールS、ビスフェノールFもしくはハロゲン化ビスフェノールAとエピクロロヒドリンの縮合物、フェノールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、クレゾールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、ビスフェノールAノボラック樹脂のグリシジルエーテル等が挙げられる。エポキシ化合物の使用量は、特に制限はないが、オキセタン化合物(A)100重量部に対し0.01~200重量部である。

【0045】また、接着力を向上させるため、オキセタン化合物(A)にシラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤、ノニオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、シリコン系添加剤等を適宜加えてもよい。

【0046】本発明の構成成分である硬化剤(B)としては、オキセタン化合物(A)を開環重合させるもの及び/またはオキセタン化合物に付加反応すればいかなる化合物も用いることが可能であり、カチオン重合性触媒、アニオン重合性触媒、潜在性カチオン重合開始剤、潜在性アニオン重合性触媒、2官能以上のカルボン酸、2官能以上のポリチオール、2官能以上のカルボン酸無水物、2官能以上のフェノール化合物等が好適に用いられる。これらは単独で、または2種類以上を組み合わせ用いることができる。カチオン重合性触媒、アニオン重合性触媒、潜在性カチオン重合開始剤、潜在性アニオン重合性触媒等の、オキセタン化合物(A)を開環重合させる硬化剤(B')の使用量は、オキセタン化合物

(A)100重量部に対して0.01~20重量部が好ましく、0.1~10重量部がより好ましい。オキセタン化合物(A)を開環重合させる硬化剤(B')の使用量が0.01重量部未満では硬化性が不十分な傾向があり、20重量部を超えると接着フィルムの使用前の保存安定性が低下する傾向がある。

【0047】また、2官能以上のカルボン酸、2官能以上のポリチオール、2官能以上のカルボン酸無水物、2官能以上のフェノール化合物等のオキセタン化合物

(A)と付加反応する硬化剤(B'')の使用量はオキセタン化合物(A)100重量部に対して2~500重量部が好ましく、50~300重量部がより好ましい。オキセタン化合物(A)と付加反応する硬化剤(B'')の使用量が2重量部未満では硬化性が不十分な傾向があり、500重量部を超えると接着フィルムの使用前の保存安定性が低下する傾向がある。

【0048】これらの中で、オキセタン化合物(A)を開環重合させる硬化剤(B')として、後記する潜在性

カチオン重合開始剤(B1)は、保存安定性に優れる接着フィルムが得られる点から好ましく、オキセタン化合物(A)と付加反応する硬化剤(B'')として、後記するフェノール化合物(B2)は、高い接続信頼性を有する接着フィルムが得られる点から好ましい。潜在性カチオン重合開始剤(B1)とフェノール化合物(B2)はそれぞれ単独に用いることができ、または同時に用いることもできる。

【0049】カチオン重合性触媒は、活性光線の照射及び/又は加熱することによってカチオン重合性触媒を形成し、オキセタン化合物(A)中のオキセタン環の開環カチオン重合による硬化反応を触媒するものである。これらの中で、活性光線の照射及び/又は加熱することによってカチオン重合性触媒を形成する、いわゆる潜在性カチオン重合開始剤(B1)は、オキセタン化合物

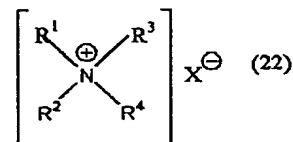
(A)を含有する接着フィルムに配合して室温に放置する限りにおいては長期間にわたって安定であるが、活性光線及び/又は熱の作用で掛金が外されると、直ちにカチオン重合性触媒を形成し、前記硬化反応を開始、促進せしめることができる。

【0050】前記潜在性カチオン重合開始剤(B1)としては、具体的には、以下に示すような各種オニウム塩を挙げることができる。例えば、下記一般式(22)で示される第四級アンモニウム塩、下記一般式(23)で示されるホスホニウム塩および下記一般式(24)、

(25)または(26)で示されるスルホニウム塩などがある。

【0051】

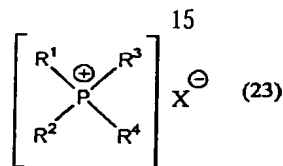
【化23】



【0052】(ただし、一般式(22)中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ、炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数3~12のアルケニル基、アリール基、アルカール基、炭素原子数1~20のアルカノール基もしくは炭素原子数5~10のシクロアルキル基であり、互いに同一でも異なってもよく、また置換基を有しても有さなくてもよい。また、 $R^1 \sim R^4$ のうち2個は互いに結合して、N、P、OまたはSをヘテロ原子とする複素環を形成してもよい。さらに、Xは、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $SbCl_6^-$ 、 $(C_6F_5)_4B^-$ 、 $SbF_5(OH)^-$ 、 HSO_4^- 、 $p-CH_3C_6H_4SO_3^-$ 、 HCO_3^- 、 $H_2PO_4^-$ 、 CH_3COO^- およびハロゲン原子からなる群より選ばれる対イオン、すなわち、1価の陰イオンを表わす。)

【0053】

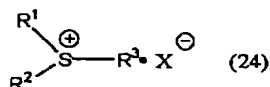
【化24】



【0054】(ただし、一般式(23)中、 $R^1 \sim R^4$ およびXは、それぞれ、前記一般式(22)における $R^1 \sim R^4$ およびXと同じである。)

【0055】

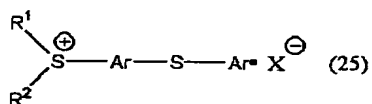
【化25】



【0056】(ただし、一般式(24)中、 $R^1 \sim R^3$ およびXは、それぞれ、前記一般式(22)における $R^1 \sim R^3$ およびXと同じであり、 $R^1 \sim R^3$ のうち2個は互いに結合して、N、P、OまたはSをヘテロ原子とする複素環を形成してもよい。)

【0057】

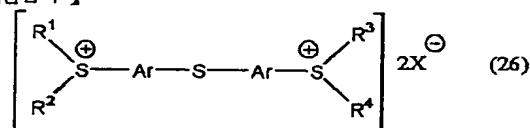
【化26】



【0058】(ただし、一般式(25)中、 R^1 、 R^2 およびXは、それぞれ、前記一般式(22)における R^1 、 R^2 およびXと同じであり、 R^1 および R^2 は互いに結合して、N、P、OまたはSをヘテロ原子とする複素環を形成してもよい。また、Arは、置換基を有しても有さなくてもよいアリール基を表わす。)

【0059】

【化27】



【0060】(ただし、一般式(26)中、 $R^1 \sim R^4$ およびXは、それぞれ、前記一般式(22)における $R^1 \sim R^4$ およびXと同じである。また、Arは、上記一般式(25)におけるArと同じである。)

【0061】ここで、前記一般式(22)～(26)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 または R^4 としての前記炭素原子数1～20のアルキル基としては、置換基を有しても、有さなくてもよい直鎖または分岐を有するアルキル基が挙げられ、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テ

15

16

トラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基およびエイコシル基などが挙げられる。また、前記 R^1 、 R^2 、 R^3 または R^4 としての炭素原子数3～12のアルケニル基としては、置換基を有しても、有さなくてもよい直鎖または分岐を有するアルケニル基が含まれ、例えば、n-プロペニル基、n-ブテニル基、sec-ブテニル基、tert-ブテニル基、n-ペンテニル基、sec-ペンテニル基、ヘキセニル基、n-ヘプテニル基、sec-ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基およびウンセニル基などが挙げられる。

【0062】前記 R^1 、 R^2 、 R^3 または R^4 としてのアリール基としては、例えば、置換または非置換のフェニル基、ナフチル基またはアントラセン基が含まれ、特に、フェニル基が好ましい。前記 R^1 、 R^2 、 R^3 または R^4 としてアルカリール基としては、前述の炭素原子数1～20のアルキル基およびアリール基で構成されるものが挙げられる。また、前記 R^1 、 R^2 、 R^3 または R^4 としての炭素原子数1～20のアルカノール基としては、置換基を有しても、有さなくてもよい直鎖または分岐を有するアルカノール基が含まれ、例えば、エタノール基、n-プロパノール基、イソプロパノール基、n-ブタノール基、sec-ブタノール基、tert-ブタノール基、n-ペンタノール基、sec-ペンタノール基、1-ヘキサノール基、1-ヘプタノール基、1-オクタノール基、1-ノナノール基、1-デカノール基、1-ウンデカノール基、1-ドデカノール基、1-トリデカノール基、1-テトラデカノール基、1-ペンタデカノール基、1-ヘキサデカノール基、1-ヘプタデカノール基、1-オクタデカノール基、1-ノナデカノール基および1-エイコサノール基などが挙げられる。さらにまた、前記 R^1 、 R^2 、 R^3 または R^4 としての炭素原子数5～10のシクロアルキル基としては、置換基を有しても、有さなくてもよい分岐を有することのあるシクロアルキル基が含まれ、例えば、シクロペンチル基、2-メチルシクロペンチル基、シクロヘキシル基およびシクロヘプチル基などが挙げられる。一方、前記一般式(25)および(26)において、Arとしての置換基を有しても有さなくてもよいアリール基としては、置換または非置換のフェニル基またはナフチル基が挙げられる。

【0063】なお、前記一般式(22)～(26)において、前記置換基としては、例えば、フッ素原子などのハロゲン原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、n-ヘプチル基およびn-オクチル基などの炭素原子数1～8のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基およびシクロヘプチル基などの炭素原子数5～7のシ

クロアルキル基、またはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、*sec*-ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、イソヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基およびオクチルオキシ基などの炭素原子数1~8のアルコキシ基が挙げられる。

【0064】前記一般式(22)で示される第四級アンモニウム塩としては、例えば、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート、テトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート、テトラブチルアンモニウムハイドロゲンサルフェート、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート、テトラエチルアンモニウム

10

p-トルエンスルホネート、*N*、*N*-ジメチル-*N*-ベンジルアニリニウム六フッ化アンチモン、*N*、*N*-ジメチル-*N*-ベンジルアニリニウム四フッ化ホウ素、*N*、*N*-ジメチル-*N*-ベンジルピリジニウム六フッ化アンチモン、*N*、*N*-ジエチル-*N*-ベンジルトリフルオロメタンスルホン酸、*N*、*N*-ジメチル-*N*-(4-メトキシベンジル)ピリジニウム六フッ化アンチモン、*N*、*N*-ジエチル-*N*-(4-メトキシベンジル)トリイジニウム六フッ化アンチモンなどを挙げることができる。

前記一般式(23)で示されるホスホニウム塩の具体例としては、例えば、エチルトリフェニルホスホニウム六フッ化アンチモン、テトラブチルホスホニウム六フッ化アンチモンなどを挙げることができる。

【0065】そして、前記一般式(24)、(25)または(26)で示されるスルホニウム塩としては、例えば、トリフェニルスルホニウム四フッ化ホウ素、トリフェニルスルホニウム六フッ化アンチモン、トリフェニルスルホニウム六フッ化砒素、トリ(4-メトキシフェニル)スルホニウム六フッ化砒素、ジフェニル(4-フェニルチオフェニル)スルホニウム六フッ化砒素、アデカオプトンSP-150(旭電化工業株式会社製、対イオン:PF₆⁻)、アデカオプトンSP-170(旭電化工業株式会社製、対イオン:SbF₆⁻)、アデカオプトンCP-66(旭電化工業株式会社製、対イオン:SbF₆⁻)、アデカオプトンCP-77(旭電化工業株式会社製、対イオン:SbF₆⁻)、サンエイドSI-60L

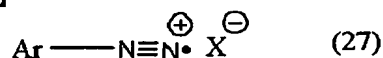
(三新化学工業株式会社製、対イオン:SbF₆⁻)、サンエイドSI-80L(三新化学工業株式会社製、対イオン:SbF₆⁻)、サンエイドSI-100L(三新化学工業株式会社製、対イオン:SbF₆⁻)、サンエイドSI-150(三新化学工業株式会社製、対イオン:SbF₆⁻)、CYRACURE UVI-6974(ユニオン・カーバイド社製、対イオン:SbF₆⁻)、CYRACURE UVI-6990(ユニオン・カーバイド社製、対イオン:PF₆⁻)、UVI-508(ゼネラル・エレクトリック社製)、UVI-509(ゼネラル・エレクトリック社製)、FC-508(ミネソタ・マイ

ニング・アンド・マニファクチュアリング社製)、FC-509(ミネソタ・マイニング・アンド・マニファクチュアリング社製)、CD-1010(サートマー社製)、CD-1011(サートマー社製)およびCIシリーズ(日本曹達株式会社製、対イオン:PF₆⁻、SbF₆⁻)などを挙げることができる。

【0066】さらに、前記潜在性カチオン重合開始剤(B1)として、下記一般式(27)で示されるジアゾニウム塩や下記一般式(28)で示されるヨードニウム塩も使用することができる。

【0067】

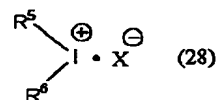
【化28】



【0068】(ただし、一般式(27)中、ArおよびXは、それぞれ、前記一般式(25)におけるArおよび前記一般式(22)におけるXと同じである。)

【0069】

【化29】



【0070】(ただし、一般式(28)中、Xは、上記一般式(22)におけるXと同じであり、R⁵およびR⁶は、互いに同一でも異なっていてもよく、また置換基を有しても有さなくてもよいアリール基である。)

【0071】ここで、前記一般式(27)および(28)において、Arとしての置換基を有しても有さなくてもよいアリール基、および、Xとしての1価の陰イオンの具体例としては前述の通りである。また、R⁵およびR⁶としての置換基を有しても有さなくてもよいアリール基としては、例えば、置換または非置換のフェニル基、ナフチル基またはアントラセン基が挙げられ、特に、フェニル基が好ましい。置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、*n*-ヘプチル基および*n*-オクチル基などの炭素原子数1~8のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基およびシクロヘプチル基などの炭素原子数5~7のシクロアルキル基、またはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、*sec*-ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、イソヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基およびオクチルオキシ基などの炭素原子数1~8のアルコキシ基が挙げられる。

【0072】前記一般式(27)で示されるジアゾニウム塩の具体例としては、アメリカン・キャン社製のAMERICURE(対イオン:BF₄⁻)および旭電化工業株式会社製のULTRASET(対イオン:BF₄⁻、PF₆⁻)などを挙げることができる。また、前記一般式(28)で示されるヨードニウム塩の具体例としては、ジフェニルヨードニウム六フッ化砒素、ジ-4-クロロフェニルヨードニウム六フッ化砒素、ジ-4-ブROMフェニルヨードニウム六フッ化砒素、フェニル(4-メトキシフェニル)ヨードニウム六フッ化砒素、ゼネラル・エレクトリック社製のUVEシリーズ、ミネソタ・マイニング・アンド・マニファクチュアリング社製のFCシリーズ、東芝シリコン社製のUV-9310C(対イオン:SbF₆⁻)およびローヌプーラン社製のPhotoinitiator 2074(対イオン:(C₆F₅)₃B)などを挙げることができる。

【0073】潜在性カチオン重合開始剤(B1)の使用量は、オキセタン化合物(A)100重量部に対して0.01~20重量部が好ましく、0.1~10重量部がより好ましい。潜在性カチオン重合開始剤(B1)の使用量が0.01重量部未満では硬化性が不十分な傾向があり、20重量部を超えると接着フィルムの使用前の保存安定性が低下する傾向がある。

【0074】フェノール化合物(B2)としては、その分子中に2個以上のフェノール構造を有しているフェノール樹脂を用いることができる。このような樹脂としては例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、ポリ-*p*-ビニルフェノール、フェノールアラキル樹脂等が挙げられる。フェノール樹脂の使用量は、オキセタン化合物(A)100重量部に対して2~500重量部が好ましく、50~300重量部がより好ましい。フェノール化合物(B2)の使用量が2重量部未満では硬化性が不十分な傾向があり、500重量部を超えると接着フィルムの使用前の保存安定性が低下する傾向がある。

【0075】本発明の硬化剤(B)として、オキセタン化合物(A)と付加反応する硬化剤(B'')を用いる場合、さらに硬化促進剤を添加してもよい。硬化促進剤としては、イミダゾール類、ジシアンジアミド誘導体、ジカルボン酸ジヒドラジド、トリフェニルホスフィン、テトラアルキルアンモニウムハライド類(アルキル=C₁~C₈, ハライド=F, Cl, Br, I)、テトラアルキルホスホニウムハライド類(アルキル=C₁~C₈, ハライド=F, Cl, Br, I)、テトラフェニルホスホニウムハライド類(ハライド=F, Cl, Br, I)、ベンジルトリアルキルアンモニウムハライド類(アルキル=C₁~C₈, ハライド=F, Cl, Br, I)、2-エチル-4-メチルイミダゾール-テトラフェニルボレート、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7-テトラフェニルボレート等が挙げられる。ま

た、前記潜在性カチオン重合開始剤(B1)も用いることができる。硬化促進剤を用いる場合のその配合量はオキセタン化合物100重量部に対して0.01~20重量部が好ましく、0.1~10重量部がより好ましい。潜在性カチオン重合開始剤(B1)の使用量が0.01重量部未満では実質的な添加効果が観察されない傾向があり、20重量部を超えると接着フィルムの使用前の保存安定性が低下する傾向がある。

【0076】本発明におけるポリイミド樹脂(C)は、その分子中にイミド結合を有していれば特に制限はなく、いかなる樹脂も用いることができる。本発明におけるポリイミド樹脂(C)の数平均分子量は、5,000~300,000とすることが好ましく、10,000~150,000とすることがより好ましい。この数平均分子量が、5,000未満では、接着フィルムを用いて接着した場合に機械的強度が低下する傾向があり、300,000を超えると、フィルム形成性が低下する傾向がある。なお、数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定し、標準ポリスチレン検量線を用いて換算した値である。これらの中で、以下に示すテトラカルボン酸二無水物(C')と、ジアミン(C'')から合成されるポリイミド樹脂(C)は、接着フィルム中に用いた場合、せん断接着性に優れることから好ましい。

【0077】本発明のポリイミド樹脂(C)の原料として用いられる、一般式(1)のテトラカルボン酸二無水物(C')としては、nが2~5のとき、1,2-(エチレン)ビス(トリメリテート二無水物)、1,3-(トリメチレン)ビス(トリメリテート二無水物)、1,4-(テトラメチレン)ビス(トリメリテート二無水物)、1,5-(ペンタメチレン)ビス(トリメリテート二無水物)、nが6~20のとき、1,6-(ヘキサメチレン)ビス(トリメリテート二無水物)、1,7-(ヘプタメチレン)ビス(トリメリテート二無水物)、1,8-(オクタメチレン)ビス(トリメリテート二無水物)、1,9-(ノナメチレン)ビス(トリメリテート二無水物)、1,10-(デカメチレン)ビス(トリメリテート二無水物)、1,12-(ドデカメチレン)ビス(トリメリテート二無水物)、1,16-(ヘキサデカメチレン)ビス(トリメリテート二無水物)、1,18-(オクタデカメチレン)ビス(トリメリテート二無水物)等があり、これら2種以上を併用してもよい。

【0078】上記テトラカルボン酸二無水物(C')は、無水トリメリット酸モノクロライド及び対応するジオールから合成することができる。また、全テトラカルボン酸二無水物に対して上記テトラカルボン酸二無水物(C')の含まれる量が、70モル%以下であると、接着フィルムの接着時の温度が高くなり好ましくない。

【0079】一般式(1)のテトラカルボン酸二無水物

(C') と共に使用できるテトラカルボン酸無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ベンゼン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-ナフタレン-テトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレン-テトラカルボン酸二無水物、2, 6-ジクロルナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 7-ジクロルナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-テトラクロルナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、フェナンスレン-1, 8, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物、ピラジン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、チオフェン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メチルフェニルシラン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジフェニルシラン二無水物、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシリル)ベンゼン二無水物、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシクロヘキサン二無水物、p-フェニルビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、

【0080】エチレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、デカヒドロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、4, 8-ジメチル-1, 2, 3, 5, 6, 7-ヘキサヒドロナフタレン-1, 2, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、シクロペンタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、ピロリジン-2, 3, 4, 5

1-テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ビス(エキソ-ビシクロ[2, 2, 1]ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸無水物)スルホン、ビシクロ(2, 2, 2)-オクト

(8)-エン2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、1, 4-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼンビス(トリメリット酸無水物)、1, 3-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼンビス(トリメリット酸無水物)、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、テトラヒドロフラン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物等があり、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0081】本発明のポリイミド樹脂(C)のもう一つの原料として用いられる、ジアミン(C'')としては、1, 2-ジアミノエタン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 11-ジアミノウンデカン、1, 12-ジアミノドデカン等の脂肪族ジアミン、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、

【0082】3, 3'-ジアミノジフェニルケトン、3, 4'-ジアミノジフェニルケトン、4, 4'-ジアミノジフェニルケトン、2, 2-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、2, 2'-bis(3, 4'-ジアミノジフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-bis(3, 4'-ジアミノジフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1,

3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、3, 3'-(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、3, 4'-(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、4, 4'-(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、2, 2-ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン等の芳香族ジアミンを挙げることができる。

【0083】テトラカルボン酸二無水物(C')とジアミン(C'')の縮合反応は、有機溶媒中で行うこともできる。この場合、テトラカルボン酸二無水物(C') 1モル当量に対し、ジアミン(C'')が0.5~2モル当量用いることが好ましく、0.75~1.5モル当量用いることがより好ましく、0.8~1.2モル当量用いることが極めて好ましい。テトラカルボン酸二無水物(C') 1モル当量に対し、ジアミン(C'')が0.5モル当量未満または2.0モル当量を超える場合、ポリイミド樹脂(C)の数平均分子量が低くなる傾向がある。テトラカルボン酸二無水物(C')とジアミン(C'')と有機溶媒の添加順序は任意である。用いる有機溶媒としては、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリルアミド、m-クレゾール、o-クロルフェノール等がある。

【0084】反応温度は80℃以下、好ましくは0~50℃である。反応が進行するにつれ反応液の粘度が徐々に上昇する。この場合、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸が生成する。

【0085】ポリイミドは、上記反応物(ポリアミド酸)を脱水閉環させて得ることができる。脱水閉環は120℃~250℃で熱処理する方法や化学的方法を用いることができる。120℃~250℃で熱処理する方法の場合、脱水反応で生じる水を系外に除去しながら行うことが好ましい。この際、ベンゼン、トルエン、キシレン等を用いて水を共沸除去してもよい。なお、本発明においてポリイミド樹脂(C)とは、ポリイミド及びその前駆体を総称する。ポリイミドの前駆体には、ポリアミド酸のほか、ポリアミド酸が部分的にイミド化したものがある。

【0086】化学的方法で脱水閉環させる場合は、閉環

剤として無水酢酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸の酸無水物、ジシクロヘキシルカルボジイミド等のカルボジイミド化合物等を用いる。このとき必要に応じてピリジン、イソキノリン、トリメチルアミン、アミノピリジン、イミダゾール等の閉環触媒を用いてもよい。閉環剤又は閉環触媒は、テトラカルボン酸二無水物(C') 1モルに対し、それぞれ1~8モルの範囲で使用するのが好ましい。

【0087】ポリイミド樹脂(C)を用いる場合、その使用量は、オキセタン化合物(A) 100重量部に対して0.01~10000重量部用いることが好ましく、0.5~5000重量部用いることがより好ましく、1~1000重量部用いることが最も好ましい。ポリイミド樹脂(C)の使用量が0.01重量部未満では実質的な添加効果が発現されない傾向があり、また10000重量部以上ではフィルム形成性が低下する傾向がある。

【0088】本発明で用いる導電性フィラー(D)は、接着フィルムに導電性を付与する目的で添加するものであり、金粉、銀粉、銅粉、ステンレス粉等の導電性金属粉体や、カーボンブラック等が挙げられる。これらは単独に、又は2種以上混合して用いる。導電性フィラー(D)の添加量は、オキセタン化合物(A) 100重量部に対し0~8000重量部、好ましくは10~4000重量部である。8000重量部を超えると接着性が低下する傾向がある。

【0089】また、絶縁性フィラー(E)を添加することもできる。絶縁性フィラー(E)の具体例としては、シリカ粉、アルミナ粉、チタニア、ガラス、酸化鉄、石英粉、マグネシア、炭化ケイ素、窒化ホウ素等の粒子状の無機充填剤(フィラー)、MBS(メチルメタクリレート-ブタジエンスチレン)樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂等の有機微粒子等が挙げられる。絶縁性フィラー(E)の添加量は、オキセタン化合物(A) 100重量部に対し0~8000重量部、好ましくは10~4000重量部である。8000重量部を超えると接着性が低下する傾向がある。さらに、導電性フィラー(D)と絶縁性フィラー(E)を併用して用いる場合、その使用量はオキセタン化合物(A) 100重量部に対し、導電性フィラー(D)と絶縁性フィラー(E)の合計で1~8000重量部、好ましくは10~4000重量部である。導電性フィラー(D)と絶縁性フィラー(E)の合計が1重量部未満では、接着フィルムに導電性を付与したい場合においても十分な導電性が得られなくなる傾向があり、8000重量部を超えると接着性が低下する傾向がある。

【0090】本発明で用いる溶媒(F)は接着フィルムを製造するに当たり、各成分を混合、分散させることができるものを好適に選択できる。溶媒(F)の具体例としてはジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジエチ

レングリコールジメチルエーテル、トルエン、ベンゼン、キシレン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブ、ジオキサン等が挙げられる。溶媒

(F)は単独でまたは2種類以上を混合して用いることができる。溶媒(F)の沸点は50℃～300℃が好ましく、70～250℃がより好ましい。溶媒(F)の沸点が50℃未満では後記する接着フィルムの製造時に溶媒が飛散しやすく、接着フィルム表面のみが乾燥する、いわゆる革張りが発生しやすくなる傾向があり、また300℃を超える場合にはフィルム作製時に溶媒が飛散しにくくなる傾向がある。

【0091】本発明の接着フィルムの製造方法は、まず各成分を混合しペースト状混合物を作製し、これを例えばポリエステル製フィルム等のベースフィルム上に均一に塗布し、溶媒(F)を用いた場合には、使用した溶媒が十分に揮散する条件、すなわち、おおむね60～200℃の温度で、0.1～30分間加熱して行われる。接着フィルムは、通常、使用時にベースフィルムを除去して接着に用いる。本発明の接着フィルムの製造におけるペースト状混合物の作製方法は特に制限はなく、たとえば、オキセタン化合物(A)と硬化剤(B)、必要に応じて溶媒(F)、添加剤を加え、通常の攪拌機、らいかい機、三本ロール、ボールミルなどの分散機を適宜組み合わせて混練する方法、ポリイミド樹脂(C)を溶媒

(F)に溶解し、次いで必要に応じて、導電性フィラー(D)及び/または絶縁性フィラー(E)、添加剤を加え、通常の攪拌機、らいかい機、三本ロール、ボールミルなどの分散機を適宜組み合わせて混練し、さらにオキセタン化合物(A)と硬化剤(B)を加えて混合する方法、ポリイミド樹脂(C)をオキセタン化合物(A)に溶解し、次いで必要に応じて、導電性フィラー(D)及び/または絶縁性フィラー(E)、添加剤を加え、通常の攪拌機、らいかい機、三本ロール、ボールミルなどの分散機を適宜組み合わせて混練し、さらに硬化剤(B)を加えて混合する方法、ポリイミド樹脂(C)、オキセタン化合物(A)、必要に応じて導電性フィラー(D)及び/または絶縁性フィラー(E)、溶媒(F)を混練し、さらに硬化剤(B)を加えて混合する方法、ポリイミド樹脂(C)、オキセタン化合物(A)、硬化剤

(B)に必要に応じて、導電性フィラー(D)及び/または絶縁性フィラー(E)、溶媒(F)を混練する方法等が挙げられる。本発明の接着フィルムの製造におけるペースト状混合物の作製方法において、オキセタン化合物(A)に、室温で液状のオキセタン化合物を用いると、溶媒(F)を用いなくともペースト状混合物を作製することができ、このようにして得られたペースト状混合物も同様に接着フィルムの製造に用いることができる。

【0092】本発明で得られた接着フィルムは、IC、

LSI等の半導体素子のリードフレーム、セラミックス配線板、ガラスエポキシ配線板、ガラスポリイミド配線板等の支持部材の接着に用いられる。

【0093】本発明の接着フィルムは、例えば、ICやLSI等の半導体素子とリードフレームとを接着する場合、次の様な方法で接着することができる。第一に、接着フィルムをテープリボン状に形成し、これを半導体素子の大きさに合わせて切断し、リードフレーム等の支持部材と半導体素子の間に挟み込んで、加熱接着させる方法がある。この方法で接着する場合には、例えば半田リボン用のダイボンディング装置等を応用した装置で接着させることができる。

【0094】第二に、接着フィルムをまずリードフレーム等の支持部材に形成しておき、次に半導体素子を加熱接着させる方法がある。リードフレームに接着フィルムを形成するには、接着フィルムを半導体素子の大きさに合わせて切断し、加熱して貼り付ける方法あるいは溶媒を塗布して貼り付ける方法等がある。また、接着フィルムのワニスにリードフレーム上に印刷塗布する方法で形成させることもできる。リードフレームに接着フィルムを形成した後、半導体素子を接着するには、例えば、従来、銀ペーストで用いられていたダイボンディング装置等を応用した装置で接着させることができる。

【0095】第三に、接着フィルムをウェハ裏面に形成しておき、次にダイシング工程でウェハ及び接着フィルムを切断し、リードフレームに接着する方法がある。ウェハ裏面に接着フィルムを形成するには、接着フィルムを加熱して貼り付ける方法あるいは溶媒を塗布して貼り付ける方法等がある。また、接着フィルムのワニスをウェハ裏面に印刷塗布あるいはスピンコートする方法で形成させることもできる。ウェハ裏面に接着フィルムを形成した後、半導体素子を接着するには、例えば、従来、銀ペーストで用いられていたダイボンディング装置等を応用した装置で接着させることができる。上記接着を行う際の接着温度は、60～350℃が好ましく、60～300℃がより好ましく、60～250℃が最も好ましい。この温度が60℃未満では、接着にかかる時間が長くなり、生産性が低下する傾向があり、350℃以上では長期接着信頼性が低下する傾向がある。また、この際の接着時間は特に制限はないが、おおむね0.1秒～30分である。上記接着を行なう際の圧着の圧力は接着する被着体の種類によって調節することができるが、おおむね0.1KPa～10MPaである。

【0096】上記の方法他に、ダイシング工程で用いられる粘着性のダイシングフィルムの上に、接着フィルムを形成させておき、これにウェハを貼り付けた後、ダイシング工程で半導体素子と接着フィルムを切断し、リードフレームに貼り付ける方法等があるが、本発明の接着フィルムは、上記に例示したいずれの方法に限定されるものではない。また、上記の接着を行なう際に、加熱

圧着する前、加熱圧着と同時に、加熱圧着の後にカーボンアーク、水銀蒸気アーク、キセノンアーク、写真用フラッド電球、太陽ランプ、その他の光源から発生する活性光線を接着フィルムに照射することもできる。加熱圧着と同時に、加熱圧着の後に、活性光線を接着フィルムに照射する場合、被着体が活性光線を透過する場合にはどのような方向から光照射しても良く、被着体が活性光線を透過しない場合には被着体同士の隙間から接着フィルムに活性光線を照射することができる。活性光線を接着フィルムに照射すると、圧着時の加熱温度を下げたり、圧着時間をさらに短縮することができることから好ましい。

【0097】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

（合成例1）温度計、攪拌機及び塩化カルシウム管を備えた500mlの四つ口フラスコに、2，2-ビス（4-アミノフェノキシフェニル）プロパン41g（0.1モル）及びジメチルアセトアミド150gをとり、攪拌した。ジアミンの溶解後、フラスコを氷浴中で冷却しながら、1，2-（エチレン）ビス（トリメリテート二無水物）41g（0.1モル）を少量ずつ添加した。室温で3時間反応させたのち、キシレン30gを加え、N₂ガスを吹き込みながら150℃で加熱し、水と共にキシレンを共沸除去した。その反応液を水中に注ぎ、沈澱したポリマーを濾過により採り、乾燥して数平均分子量40，000のポリイミド樹脂（C-1）を得た。

【0098】（合成例2）温度計、攪拌機及び塩化カルシウム管を備えた500mlの四つ口フラスコに、ビス（4-（3-アミノフェノキシ）フェニル）スルホン43.2g（0.1モル）及びN-メチル-2-ピロリドン150gをとり攪拌した。ジアミンの溶解後、室温で、1，4-（テトラメチレン）ビス（トリメリテート*

*ト二無水物）43.8g（0.1モル）を加えた。5℃以下で5時間反応させ、無水酢酸20.4g（0.2モル）及びピリジン15.8g（0.2モル）を加え、1時間室温で攪拌した。この反応液を水中に注ぎ、沈澱したポリマーを濾過により採り、乾燥して数平均分子量50，000のポリイミド樹脂（C-2）を得た。

【0099】（合成例3）温度計、攪拌機、塩化カルシウム管を備えた500mlの四つ口フラスコに、2，2-ビス（4-アミノフェノキシフェニル）プロパン32.8g（0.08モル）、3，3'，5，5'-テトラメチル-4，4'-ジアミノジフェニルメタン5.08g（0.02モル）及びジメチルアセトアミド100gをとり、攪拌した。ジアミンの溶解後、フラスコを氷浴中で冷却しながら、1，10-（デカメチレン）ビス（トリメリテート二無水物）41.8g（0.08モル）及びベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物6.44g（0.02モル）を少量ずつ添加した。添加終了後、氷浴中で3時間、更に室温で4時間反応させた後、無水酢酸25.5g（0.25モル）及びピリジン19.8g（0.25モル）を添加し、2時間室温で攪拌した。その反応液を水中に注ぎ、沈澱したポリマーを濾過により採り、乾燥して数平均分子量60，000のポリイミド樹脂（C-3）を得た。

【0100】（実施例1～8、比較例1）表1に示す配合表に従い、ポリイミド樹脂（C）を溶媒（F）に溶解し、次いで、導電性フィラー（D）及び／または絶縁性フィラー（E）を加え、らいかい機で10分間混練し、さらにオキセタン化合物（A）と硬化剤（B）を加えて3枚羽攪拌装置で10分間混合してペースト状混合物を調合した。

【0101】

【表1】

項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1
ポリイミド(C)	C-1 100	C-1 100	C-2 100	C-2 100	C-3 100	C-3 100	C-1 100	C-1 100	C-1 100
オキセタン化合物(D)	XDO 50	B1 50	XDO 50	XDO 50	XDO 50	B2 50	XDO 40	XDO 50	—
硬化剤(B)	SI100L 2	SI100L 2	H-1 32	SI100L 2	H-1 32	SI100L 3	SI100L 2	SP-170 2	SI100L 2
導電性フィラー(D)	TCG 100	—	TCG-1 100	TCG-1 50	TCG-1 100	—	TCG-1 100	TCG-1 100	—
絶縁性フィラー(E)	—	シリカ 60	—	シリカ 50	—	アルミナ 60	—	—	—
溶媒(F)	DMAc 100	DMAc 100	NMP 100	NMP 100	DMF 100	DMF 100	DMAc 100	DMAc 100	DMAc 100
硬化促進剤	—	—	2MIZ 1	—	2MIZ 1	—	—	—	—
その他添加剤	—	—	—	—	—	—	ESCN-195 10	—	—

【0102】なお、表1において種々の記号は下記の意味である(配合量は、重量部)。

XDO：東亜合成株式会社、1，4-ビス〔（3-エチ

ル-3-オキセタニルメトキシ）メチル〕ベンゼン

B1：1，2-ビス（3-エチル-3-オキセタニルメトキシ）-4-tertブチルベンゼン

B2: 1, 3-ビス(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)ベンゼン

SI100L: 三新化学工業株式会社、サンエイドSI-100L、カチオン性潜在性硬化剤

SI150: 三新化学工業株式会社、サンエイドSI-150、カチオン性潜在性硬化剤

SP-170: 旭電化工業株式会社、アデカオプトンSP-170、カチオン性潜在性硬化剤

H-1: 明和化成株式会社、フェノールノボラック(OH当量106)

TCG-1: 徳力化学株式会社、銀粉

DMAc: ジメチルアセトアミド

NMP: N-メチルピロリドン

DMF: ジメチルホルムアミド

2MIZ: 2-メチルイミダゾール

ESC-N-195: 日本化薬株式会社、クレゾールノボラック型エポキシ(エポキシ当量200)

【0103】このペースト状混合物を30~50 μ mの厚さにポリエステルフィルム上に塗布し、80℃で10分、つづいて150℃で30分加熱し接着フィルムを得*20

*た。

【0104】(剪断接着力試験) 実施例1~8、比較例1の各組成で得られた接着フィルムについて、剪断接着力試験を行った。なお、試験方法は、接着フィルムを4×4mmの大きさに切断し、これを4×4mmのシリコンチップと銀メッキ付リードフレームの間に挟み、9.806N(1000g)の荷重をかけて、120℃、5秒間圧着させて、接着体を作製した。実施例8の組成で得られた接着フィルムは、4×4mmの大きさに切断し、これを銀メッキ付リードフレームにはりつけ、500W超高圧水銀灯を用いて、100mJ/cm²で活性光線を照射した。その後、4×4mmのシリコンチップを乗せて、9.806N(1000g)の荷重をかけて、110℃、3秒間圧着させて、接着体を作製した。剪断接着力試験は、得られた被着体を用い、室温(25℃)で50N/chipの荷重をかけた場合、また、350℃で10N/chipの荷重をかけ、チップの剥離状態を観察し行なった。結果を表2に示した。

【0105】

【表2】

測定温度	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1
室温	○	○	○	○	○	○	○	○	×
350℃	○	○	○	○	○	○	○	○	×

室温: 室温にて50N/chipの荷重をかけてチップが剥離しない=○

室温にて50N/chipの荷重をかけてチップが剥離する=×

350℃: 350℃にて10N/chipの荷重をかけてチップが剥離しない=○

350℃にて10N/chipの荷重をかけてチップが剥離する=×

【0106】本発明の構成成分であるオキセタン化合物(A)、硬化剤(B)を含む実施例1~8の接着フィルムは、従来の接着フィルムよりも低温短時間での接着が可能であり、剪断接着力試験の結果も良好であった。これに対して本発明の必須成分であるオキセタン化合物(A)を用いなかった比較例1の接着フィルムは、剪断接着力試験の結果、剥離してしまった。

【0107】

【発明の効果】請求項1記載の発明は、低温接着性に優れ、42アロイリードフレームや、銅リードフレームにも好適に使用でき、更に絶縁性支持基板にも好適に使用

できる接着フィルムを提供するものである。請求項2、3記載の発明は、請求項1記載の発明の効果に加えてせん断接着力に優れる接着フィルムを提供するものである。請求項4、5記載の発明は、請求項1~3記載の発明の効果に加えて熱膨張係数の異なる基材同士の接着に優れる接着フィルムを提供するものである。請求項6、7記載の発明は、請求項1~5記載の発明の効果に加えて保存安定性に優れる接着フィルムを提供するものである。請求項8、9記載の発明は、請求項1~5記載の発明の効果に加えて高い接着信頼性を付与できる接着フィルムを提供するものである。請求項10記載の発明は、請求項1~9に記載の接着フィルムの製造方法を提供するものである。請求項11記載の発明は、請求項1~9記載の接着フィルムを用いた、半導体素子と支持部材の接着方法を提供するものである。請求項12記載の発明は、活性光線を接着フィルムに照射することを特徴とする半導体素子と支持部材との接着法を提供するものである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J004 AA07 AA11 AA12 AB04 CA06
CC02 FA05
4J040 DB052 EB062 EE031 EH032
EK032 GA05 GA07 GA14
GA22 GA28 HA026 HA066
HA116 HA206 HA306 HA326
HA346 HB10 HB22 HB26
HC01 HC12 HC14 HC15 HC22
HD03 HD18 HD22 HD24 HD39
HD43 JA05 JB02 KA14 KA16
KA32 KA42 LA06 LA09 MA03
MA10 NA19 NA20 PA23 PA30
5G301 DA03 DA18 DA33 DA42 DA51
DD03 DD08